



AUSLEGESCHRIFT

1 177 538

Internat. Kl.: C 04 b

Deutsche Kl.: 80 b - 8/13

Nummer: 1 177 538
 Aktenzeichen: I 16552 VI b / 80 b
 Anmeldetag: 10. Juni 1959
 Auslegetag: 3. September 1964

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues dielektrisches Material mit hoher DK, insbesondere auf ein Material, das sich zur Herstellung von Entkopplungskondensatoren kleiner Abmessungen und für Kondensatoren von Gleichspannungsfiltern eignet.

Dieses neue Material eignet sich infolge seiner hohen DK zur Herstellung von billigen Kondensatoren sehr geringer Größe, die sich insbesondere für gedruckte Schaltungen und Transistorschaltungen eignet.

In der folgenden Beschreibung wird das Material unter Berücksichtigung der DK und des Verlustwinkels $\tan \delta$ bei einer bestimmten Frequenz beschrieben.

Diese Eigenschaften wurden an kleinen Versuchskondensatoren gemessen, die aus dem in Frage kommenden dielektrischen Material hergestellt wurden. Dabei wurden Temperatur, Spannung und Frequenz berücksichtigt, da die Eigenschaften dieser Materialien in hohem Maße von diesen Werten abhängen.

Die dielektrischen Materialien gemäß der Erfindung sind keramische Substanzen. Sie werden aus gepulverten Metalloxyden hergestellt, die homogen gemischt, durch Pressen, Ziehen oder Strangpressen in eine geeignete Form gebracht und danach einer geeigneten Wärmebehandlung unterworfen werden. Die Mischung besteht aus den Oxyden von Eisen, Mangan und Zink, vorzugsweise unter Zusatz einer geringen Menge Calciumoxyd, und dem Oxyd eines der Metalle Titan, Zirkon, Zinn, Wolfram. Es werden relativ reine Oxyde verwendet.

Es ist bereits bekannt, als dielektrisches Material für elektrische Kondensatoren Ferrite, unter anderem auch Mangan-Zink-Ferrit, zu verwenden. Dieser bekannten Verwendung von Mangan-Zink-Ferrit in Kondensatoren lag die Aufgabe zugrunde, einen Kondensator zu schaffen, der eine große Kapazitätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur hat. Die DK dieses als Dielektrikum verwendeten Ferritmaterials liegt in seinem Höchstwert bei etwa 100000.

Im Gegensatz hierzu soll durch die vorliegende Erfindung ein dielektrisches Material geschaffen werden, dessen DK über 100000 liegt und das geringe Verluste hat. Der $\tan \delta$ des nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Materials liegt unter 1. Außerdem unterscheidet sich das bekannte dielektrische Material von dem Material gemäß der Erfindung wesentlich durch seine Zusammensetzung. Bei dem bekannten Material ist der Gehalt an Eisenoxyd höher als 50 Molprozent und der Gehalt an Zinkoxyd liegt etwa bei 25 Molprozent. Im Gegensatz hierzu wird bei dem Verfahren gemäß der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von dielektrischem Material

Anmelder:

International Telephone and Telegraph Corporation, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dipl.-Ing. H. Claessen, Patentanwalt,
 Stuttgart 1, Rotebühlstr. 70

Als Erfinder benannt:

Andre Pierrot,
 Yves Lescroel,
 Nicolle Rault, Paris

Beanspruchte Priorität:

Frankreich vom 12. Juni 1958 (767 843)

2

eine Ausgangsmischung verwendet, bei der der Gehalt an Eisenoxyd unter 50 Molprozent liegt und der Gehalt an Zinkoxyd 10 Molprozent oder weniger beträgt. Außerdem unterscheidet sich das Verfahren gemäß der Erfindung von dem bekannten Verfahren durch den Zusatz geringer Mengen weiterer Oxyde.

Es ist auch bekannt, Mangan-Zink-Ferrit mit geringen Zusätzen von Kalziumoxyd und Titanoxyd herzustellen. Bei diesen Ferriten kam es aber nur auf die magnetischen Eigenschaften der Produkte an, z. B. auf die Permeabilität bei hohen Frequenzen oder auf eine rechteckige Hystereseschleife. Die dielektrischen Eigenschaften spielten hierbei keine Rolle.

Im Gegensatz hierzu kommt es bei dem Verfahren gemäß der Erfindung nur auf die dielektrischen Eigenschaften des Produktes an und nicht auf die magnetischen Eigenschaften.

Infolge der hohen DK und der geringen Verluste lassen sich nach dem Verfahren gemäß der Erfindung sehr kleine Kondensatoren mit niedrigen Verlusten herstellen.

Die Pulvermischung zur Herstellung des Materials gemäß der Erfindung hat folgende allgemeine Zusammensetzung:



worin

$$x + y + z = 100,$$

$$35 \leq x \leq 50$$

und

$$0 \leq z \leq 20.$$

Von Calciumoxyd werden höchstens 5 Gewichtsprozent und von den Oxyden der Metalle Titan, Zirkon, Zinn oder Wolfram höchstens 10 Gewichtsprozent zugesetzt.

Die Mischung der Oxyde wird in einer Stahlkugelmühle 12 bis 48 Stunden lang gemahlen unter Zusatz des doppelten Gewichts der Oxydmischung an destilliertem Wasser.

Die Kondensatoren der gewünschten Form werden entweder durch Pressen, Strangpressen oder Ziehen usw. erhalten, gegebenenfalls unter Zusatz eines organischen Bindemittels und/oder eines organischen Gleitmittels, das bei der nachfolgenden Wärmebehandlung verdampft.

Die Glühung wird bei einer Temperatur zwischen 1100 und 1400°C ausgeführt in einem Ofen, der gegebenenfalls luftdicht abgeschlossen ist, wobei die Glühatmosphäre Luft ist und die Abkühlung entweder in Luft, reinem Stickstoff oder reinem Sauerstoff stattfindet.

Die Erfindung soll an Hand einiger Beispiele beschrieben werden, die jedoch keine Begrenzung des Erfindungsgedankens bedeuten sollen.

Beispiel 1

Es wird von einer Mischung folgender Zusammensetzung in Molprozent ausgegangen:

47,0 Fe₂O₃ : 45,0 Mn₃O₄ : 8,0 ZnO

unter Zusatz von 0,2 Gewichtsprozent Calciumcarbonat (CaCO₃). Diese Oxyde werden in einer Eisenmühle mit Stahlkugeln 24 Stunden lang gemahlen und gemischt.

Die Mischung wird dann zu Scheiben gepreßt und einer Wärmebehandlung für 4 Stunden bei 1225°C in Luft unterworfen. Die Abkühlung dauert 15 Stunden und wird in reinem Stickstoff durchgeführt.

Das erhaltene Material hat folgende Eigenschaften:

Dielektrizitätskonstante: $\epsilon = 179000$

Verlustwinkel: $\tan \delta = 0,51$

bei 50 Hz, einer Temperatur von ungefähr 20°C und einer Meßspannung von etwa 5 Volt.

Beispiel 2

Es wird ausgegangen von einer Mischung mit folgender Zusammensetzung in Molprozent:

44,0 Fe₂O₃ : 46,0 Mn₃O₄ : 10,0 ZnO

unter Zusatz 0,2 Gewichtsprozent Calciumcarbonat (CaCO₃) und 1,0 Gewichtsprozent Zinnoxid (SnO₂). Diese Oxyde werden 24 Stunden lang in einer Eisenmühle mit Stahlkugeln gemahlen und gemischt.

Die Mischung wird dann zu Scheiben gepreßt und 4 Stunden lang in reinem Sauerstoff auf 1225°C erhitzt.

Danach findet eine Abkühlung in reinem Sauerstoff während 15 Stunden statt.

Das erhaltene Material hat folgende Eigenschaften:

Dielektrizitätskonstante: $\epsilon = 110000$

Verlustwinkel: $\tan \delta = 0,9$

bei 50 Hz, einer Temperatur von ungefähr 20°C und einer Meßspannung von etwa 5 Volt.

Beispiel 3

Es wird ausgegangen von einer Mischung folgender molarer Zusammensetzung:

46,0 Fe₂O₃ : 46,0 Mn₃O₄ : 8,0 ZnO

unter Zusatz von 0,2 Gewichtsprozent Calciumcarbonat (CaCO₃) und 0,2 Gewichtsprozent Titanoxyd (TiO₂).

Diese Oxyde werden 24 Stunden lang in einer Eisenmühle mit Stahlkugeln gemischt und gemahlen.

Die Mischung wird dann in Scheiben gepreßt und einer Wärmebehandlung für 4 Stunden in Luft bei 1225°C unterworfen.

Die Abkühlung dauert 15 Stunden und wird in reinem Stickstoff ausgeführt.

Das erhaltene Material hat folgende Eigenschaften:

Dielektrizitätskonstante: $\epsilon = 264000$

Verlustwinkel: $\tan \delta = 0,6$

bei 50 Hz, einer Temperatur von ungefähr 20°C und einer Meßspannung von etwa 5 Volt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von dielektrischem Material für elektrische Kondensatoren, insbesondere für Entkopplungskondensatoren, Kondensatoren für Gleichspannungsfilter und Kondensatoren für gedruckte Schaltungen mit einer Dielektrizitätskonstante über 100000 und einem Verlustwinkel kleiner als 1 bei 50 Hz aus einer Mischung von Eisenoxyd, Manganoxyd und Zinkoxyd, welche durch Pressen oder Ziehen zu geeigneten Formkörpern wie Platten, Pastillen oder Röhrchen verformt wird, die bei Temperaturen über 1000°C gesintert werden, dadurch gekennzeichnet, daß von einem Oxydgemisch mit 44 bis 47 Molprozent Fe₂O₃, 45 bis 46 Molprozent Mn₃O₄ und 8 bis 10 Molprozent ZnO ausgegangen wird, dem 0,2 Gewichtsprozent Calciumcarbonat und bis zu 10 Gewichtsprozent eines Oxydes der Metalle Titan, Zirkon, Zinn oder Wolfram zugesetzt werden und daß die daraus hergestellten Formkörper in Luft 4 Stunden lang auf etwa 1225°C erhitzt und anschließend während etwa 15 Stunden in Sauerstoff, Stickstoff oder Luft abgekühlt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Französische Patentschriften Nr. 1 110 334, 1 053 464; USA.-Patentschrift Nr. 2 509 758.